

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND**10/501878**

PRIORITY DOCUMENT
 SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
 COMPLIANCE WITH
 RULE 17.1(a) OR (b)

REC'D	26 FEB 2003
WIPO	PCT

**Prioritätsbescheinigung über die Einreichung
einer Patentanmeldung**

Aktenzeichen: 102 02 647.5
Anmeldetag: 23. Januar 2002
Anmelder/Inhaber: BASF Aktiengesellschaft,
 Ludwigshafen/DE
Bezeichnung: Verfahren zur Herstellung von alkenylaromatischen⁹ „
 Verbindungen
IPC: C 07 B, C 07 C, C 07 D

**Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ur-
 sprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.**

München, den 23. Januar 2003
Deutsches Patent- und Markenamt
Der Präsident
 Im Auftrag

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von alkenylaromatischen Verbindungen durch Umsetzung von alkylaromatischen Verbindungen mit Wasserdampf und Erdgas oder Methan an einem geeigneten Katalysator bei einer Temperatur von 400 bis 800°C und einem Druck von 0,01 bis 10 bar, dadurch gekennzeichnet, dass das Molverhältnis Wasserdampf zu alkylaromatischer Verbindung 10 6,9:1 bis 1:1 beträgt.
2. Verfahren zur Herstellung von alkenylaromatischen Verbindungen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Molverhältnis Wasserdampf zu alkylaromatischer Verbindung 15 5,95:1 bis 2:1 beträgt.
3. Verfahren zur Herstellung von alkenylaromatischen Verbindungen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Molverhältnis Wasserdampf zu alkylaromatischer Verbindung 20 5,9:1 bis 2,5:1 beträgt.
4. Verfahren zur Herstellung von alkenylaromatischen Verbindungen durch Umsetzung von alkylaromatischen Verbindungen mit Wasserdampf und Erdgas oder Methan an einem geeigneten Katalysator bei einer Temperatur von 400 bis 800°C und einem Druck von 0,01 bis 10 bar, dadurch gekennzeichnet, dass das Molverhältnis Methan zu alkylaromatischer Verbindung 25 0,1:1 bis 8:1 beträgt.
- 30 5. Verfahren zur Herstellung von alkenylaromatischen Verbindungen Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass das Molverhältnis Methan zu alkylaromatischer Verbindung 0,2:1 bis 6:1 beträgt.
- 35 6. Verfahren zur Herstellung von alkenylaromatischen Verbindungen nach einem der Ansprüche 1, 2, 3, 4 oder 5, dadurch gekennzeichnet, dass man die Umsetzung zwei- bis sechsstufig durchführt.
- 40 7. Verfahren zur Herstellung von alkenylaromatischen Verbindungen nach einem der Ansprüche 1, 2, 3, 4, 5 oder 6, dadurch gekennzeichnet, dass man als alkylaromatische Verbindung Isopropylbenzol, Ethylbenzol, 1,1-Diphenylethan oder eine Alkylpyridinverbindung einsetzt.

45

2

8. Verfahren zur Herstellung von alkenylaromatischen Verbindungen nach einem der Ansprüche 1, 2, 3, 4, 5 oder 6, dadurch gekennzeichnet, dass man als Kohlenwasserstoffverbindung Ethylbenzol einsetzt.

5

9. Verfahren zur Herstellung von alkenylaromatischen Verbindungen nach einem der Ansprüche 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7 oder 8, dadurch gekennzeichnet, dass das Erdgas mindestens 90 Vol.-% Methan enthält.

10

10. Verfahren zur Herstellung von alkenylaromatischen Verbindungen nach einem der Ansprüche 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8 oder 9, dadurch gekennzeichnet, dass man die Umsetzung in Radialstromreaktoren durchführt.

15

20

25

30

35

40

45

Verfahren zur Herstellung von alkenylaromatischen Verbindungen

Beschreibung

5

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von alkenylaromatischen Verbindungen durch Umsetzung von alkylaromatischen Verbindungen mit Wasserdampf und Erdgas oder Methan an einem geeigneten Katalysator, wobei das Molverhältnis Wasserdampf zu alkylaromatischer Verbindung 6,9:1 bis 1:1 beträgt.

Aus der US-A-3,847,968 ist ein Verfahren zur Herstellung von Styrol bekannt, bei dem ein Teil des zugesetzten Wasserdampfes durch eine gewisse Menge Heizgas, insbesondere mit einem hohen 15 Methananteil, ersetzt wird. Der Dampfverbrauch kann dadurch etwas gesenkt werden.

Aus der DE-A-15 93 370 ist ein Verfahren zur Herstellung von Styrol oder Divinylbenzol durch Dehydrierung entsprechender 20 Ethylbenzole bei 500 bis 700°C bekannt, wobei das Molverhältnis von Kohlenwasserstoff zu Dampf 2:1 bis 20:1 beträgt.

Diese Verfahren lassen insbesondere beim spezifischen Dampfverbrauch, also dem Verhältnis von eingesetztem Dampf zu 25 produziertem Styrol, zu wünschen übrig.

Der vorliegenden Erfindung lag daher die Aufgabe zugrunde, den Nachteilen abzuheften.

30 Demgemäß wurde ein neues und verbessertes Verfahren zur Herstellung von alkenylaromatischen Verbindungen durch Umsetzung von alkylaromatischen Verbindungen mit Wasserdampf und Erdgas oder Methan an einem geeigneten Katalysator bei einer Temperatur von 400 bis 800°C und einem Druck von 0,01 bis 10 bar gefunden, 35 welches dadurch gekennzeichnet ist, dass das Molverhältnis Wasserdampf zu alkylaromatischer Verbindung 6,9:1 bis 1:1 beträgt.

Das erfindungsgemäße Verfahren kann wie folgt durchgeführt 40 werden:

Alkylaromatische Verbindung, Wasserdampf und Erdgas oder Methan können diskontinuierlich oder bevorzugt kontinuierlich bei einer Temperatur von 400 bis 800°C, bevorzugt 450 bis 700°C, besonders 45 bevorzugt 500 bis 650°C und einem Druck von 0,01 bis 10 bar, bevorzugt 0,05 bis 2 bar, besonders bevorzugt 0,1 bis 1 bar,

insbesondere 0,2 bis 0,8 bar, über einen geeigneten Katalysator geleitet werden.

Das Molverhältnis von Wasserdampf zu alkylaromatischer Verbindung beträgt in der Regel 6,9:1 bis 1:1, bevorzugt 5,95:1 bis 2:1, besonders bevorzugt 5,9:1 bis 2,5:1, insbesondere 5,5:1 bis 3:1.

Das Molverhältnis von Erdgas oder Methan zu alkylaromatischer Verbindung beträgt in der Regel 0,1:1 bis 8:1, bevorzugt 0,2:1 bis 7:1, besonders bevorzugt 0,5:1 bis 6:1, insbesondere 0,7:1 bis 5:1.

Als Erdgas eignet sich solches, das mindestens 90 Vol.-%, bevorzugt mindestens 92 Vol.-%, besonders bevorzugt mindestens 95 Vol.-%, insbesondere mindestens 97 Vol.-% Methan enthält.

Als alkylaromatische Verbindungen eignen sich alle aromatischen und heteroaromatischen Alkylverbindungen, bevorzugt sind solche, in denen der Alkylrest unverzweigt oder verzweigt ist und zwei bis sechs C-Atome enthält. Als aromatische Reste eignen sich ein-, zwei- oder dreikernige, bevorzugt ein- oder zweikernige, besonders bevorzugt einkernige Aromaten. Beispielahaft seien Isopropylbenzol (Cumol), Ethylbenzol, 1,1-Diphenylbenzol und 1,2-Diphenylethan (Bibenzyl), bevorzugt Isopropylbenzol (Cumol), Ethylbenzol und 1,1-Diphenylbenzol, besonders bevorzugt Ethylbenzol genannt. Als heteroaromatische Reste eignen sich ein-, zwei- oder dreikernige, bevorzugt ein- oder zweikernige, besonders bevorzugt einkernige Fünfring-Heteroaromaten mit ein bis drei Stickstoffatomen und/oder einem Sauerstoff- oder Schwefelatom, ein-, zwei- oder dreikernige, bevorzugt ein- oder zweikernige, besonders bevorzugt einkernige Sechsring-Heteroaromaten mit ein bis drei Stickstoffatome als Heteroatome, insbesondere Pyridine, wie 2-Ethylpyridin, 3-Ethylpyridin, 4-Ethylpyridin und 5-Ethyl-2-methylpyridin, bevorzugt 2-Ethylpyridin und 5-Ethyl-2-methylpyridin.

Das erfundungsgemäße Verfahren kann einstufig, bevorzugt zweistufig, besonders bevorzugt zweistufig, insbesondere zweistufig isotherm, autotherm oder adiabatisch, bevorzugt isotherm oder adiabatisch, besonders bevorzugt adiabatisch beispielsweise in Rohrbündel-, Horden-, Schacht-, Ringspalt- oder auch in Wirbelbettreaktoren, bevorzugt Ringspaltreaktoren oder andere Reaktorformen, die einen möglichst geringen Druckverlust der Katalysatorschüttung erlauben, besonders bevorzugt in einer Kaskade mehrerer in Reihe geschalteter solcher Reaktoren, insbesondere Anordnungen mit

zwei oder drei in Reihe geschalteten solchen Reaktoren durchgeführt werden.

Das erfindungsgemäße Verfahren kann oxidativ, also in Gegenwart von Sauerstoff bzw. Luft oder vorzugsweise nicht-oxidativ, also in Abwesenheit von Sauerstoff bzw. Luft durchgeführt werden. Bevorzugt wird kein Sauerstoff bzw. keine Luft zugesetzt; geringe Mengen an Sauerstoff bzw. Luft durch Undichtigkeiten stören nicht.

10

Geeignete Katalysatoren für das erfindungsgemäße Verfahren sind alle bekannten Dehydrierkatalysatoren, u.a. solche, die aus US-A-5,689,023, US-A-5,668,075, EP-A-1 027 928, EP-A-894 528, WO-A-99/49968, EP-A-297 685 und EP-A-305 020 bekannt sind,

15

insbesondere solche die Eisenoxid, Kaliumverbindung(en) und gegebenenfalls Promotoren wie beispielsweise eine oder mehrere Verbindungen von Cer, Molybdän, Wolfram, Vanadium, Calcium, Magnesium, Kupfer, Titan oder Chrom enthalten. Besonders bevorzugt werden Katalysatoren, die Eisenoxid, eine Kaliumverbindung

20

sowie eine oder mehrere Verbindungen von Cer, Magnesium, Calcium und Molybdän enthalten. Das Gewichtsverhältnis von Kalium (berechnet als K_2O) zu Eisenoxid (berechnet als Fe_2O_3) beträgt in der Regel 0,01:1 bis 2:1, bevorzugt von 0,1:1 bis 1:1.

Bevorzugt enthalten die Katalysatoren darüber hinaus weitere

25

Promotoren (berechnet als Oxide) in einem Gewichtsverhältnis zum Eisenoxid von 0,01:1 bis 1:1, bevorzugt von 0,1:1 bis 0,5:1. Die Katalysatoren werden als Formkörper oder bei Einsatz eines Wirbelbettreaktors in Pulverform eingesetzt. Bevorzugt werden die Katalysatoren für Festbettverfahren in Strangform ein-

30

gesetzt. Bevorzugt werden beispielsweise extrudierte Stränge in Zylinderform mit einem Durchmesser von 1,5 bis 10 mm, insbesondere mit einem Durchmesser von 2 bis 6 mm und ganz besonders bevorzugt mit einem Durchmesser von etwa 3 mm. Geeignet für das erfindungsgemäße Verfahren sind auch extrudierte

35

Katalysatoren mit einem sternförmigen Querschnitt wie in der EP-A-1 027 928 beschrieben, oder mit einem "toothed-wheel"-förmigen Querschnitt wie in der US-A-5,097,091 beschrieben.

40

Weiterhin ist es möglich, das erfindungsgemäße Verfahren mit chromfreien Dehydrierkatalysatoren durchzuführen, die chromfrei sind. Unter chromfreien Dehydrierkatalysatoren sind solche Katalysatoren zu verstehen, bei deren Herstellung keine Chromverbindung eingesetzt wird, lediglich Spuren von Chromverbindungen in den Katalysatoreinsatzstoffen vorhanden sind.

45

Gegebenenfalls können die geeigneten Katalysatoren auch regeneriert werden. Eine Regenerierung kann abhängig von den eingesetzten Katalysatoren beispielsweise durch erhöhte Dampfzufuhr, Sauerstoffzufuhr gegebenenfalls unter Unterbrechung des Stroms des zu dehydrierenden Einsatzstoffes durchgeführt werden. Beispielsweise kann eine Regenerierung von Styrolkatalysatoren durch zeitweise Erhöhung des D/EB(Dampf/Ethylbenzol)-Verhältnis oder Unterbrechung der EB(Ethylbenzol)-Zufuhr erreicht werden.

- 10 In technischen Anlagen zur Herstellung von alkenylaromatischen Verbindungen wie sie z.B. aus Encyclopedia of chemical processing and design, Marcel Dekker Inc., New York, John J. McKetta (Ed.), Vol 55, S. 201-204 bekannt sind, kann das Methan an jeder beliebigen oder an mehreren Stelle der Anlage, 15 jedoch vor dem Kontakt mit dem Katalysator beigemischt werden. Bevorzugt wird das Methan mit dem Dampf vor Eintritt in z.B. den Steam Superheater gemischt und zusammen mit dem Dampf im Superheater aufgeheizt.
- 20 Die bei dem erfindungsgemäßen Verfahren erhältlichen ungesättigten Verbindungen (Alkenylaromaten) können beispielsweise zu Kunststoffen polymerisiert oder als Bausteine für organisch chemische Synthesen eingesetzt werden.

25 Beispiele

Beispiel 1

Herstellung des Katalysators

- 30 Eisenoxid (Type HP, Firma Thyssen-Krupp) wurden ca. 1 h in einem Drehrohr bei 970°C kontinuierlich calciniert. Eine durch Aufschlammung von 420 g Pottasche (Kaliumcarbonat), 516 g Cercarbonat-Hydrat (Cer gehalt 40 Gew.-%), 74 g Ammoniumheptamolybdat, 70 g Calciumcarbonat, 55 g Magnesiumhydroxykarbonat und 1880 g des Eisenoxids in 4,5 l Wasser hergestellte Maische wurde zu einem Sprühpulver verarbeitet. Das Sprühpulver wurde unter Zusatz von 1,5 Gew.-% Kartoffelstärke mit soviel Wasser (ca. 0,5 l) angeteigt, dass eine extrudierbare Masse entstand, zu Strängen mit 3 mm-Durchmesser extrudiert, bei 120°C getrocknet, auf eine Länge von ungefähr 0,8 mm gebrochen und schließlich 1 h bei 800°C in einem Drehrohr calciniert.

Beispiel 2

In einer adiabaten zweistufigen Technikumsanlage mit Zwischen-
erhitzer wurden Ethylbenzol und Wasser dampfförmig mit Methan
5 gemischt und mit einer LHSV (= liquid hourly space velocity)
von 0,48/h bei einer Temperatur von 630°C und einem Druck von
0,4 bar über den Katalysator aus Beispiel 1 gefahren.

Beispiel 3 (nicht erfundungsgemäß)

10

Die Verfahrensdurchführung erfolgte analog Beispiel 2, jedoch
wurde in Abwesenheit von Methan gearbeitet.

Die Ergebnisse aus Beispiel 2 und 3 sind in Tabelle 1 zusammen-
15 gestellt.

Tabelle 1

20	Beispiel	Dampf/Ethylbenzol*	Methan/Ethylbenzol*	Styrol-selektivität	Ethylbenzol-Umsatz [%]	spez. Dampfverbrauch Dampf/Styrol [kg/kg]	relative Raum-/Zeit-Ausbeute [%]
2	2	5,9:1	1:1	96,8	66,4	1,59:1	107,4
25	3	5,9:1	0:1	96,2	62,2	1,71:1	100

* Molverhältnis

30

35

40

45

Verfahren zur Herstellung von alkenylaromatischen Verbindungen

Zusammenfassung

5

Verfahren zur Herstellung von alkenylaromatischen Verbindungen durch Umsetzung von alkylaromatischen Verbindungen mit Wasser-

dampf und Erdgas oder Methan an einem geeigneten Katalysator bei einer Temperatur von 400 bis 800°C und einem Druck von 0,01 bis

10 10 bar, indem das Molverhältnis Wasserdampf zu alkylaromatischer Verbindung 6,9:1 bis 1:1 oder das Molverhältnis Methan zu alkyl-

aromatischer Verbindung 0,1:1 bis 8:1 beträgt.

15

20

25

30

35

40

45